

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-022450

(43)Date of publication of application : 20.02.1979

(51)Int.CI.

C08L 23/02
C08K 3/00
C08K 5/52

(21)Application number : 52-087804

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 20.07.1977

(72)Inventor : TAKA MINORU
SEKINE NORIYUKI
MINO TATSUYUKI
MITSUI KIYOSHI

(54) FLAME-RETARDANT POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: A polyolefin resin composition with high mechanical properties, processability, heat resistance and flame retardancy, which is composed of a polyolefin resin, a hydrated inorganic compound, ammonium polyphosphate and/or polyphosphoric amide in specific proportions.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

公開特許公報

昭54-22450

⑪Int. Cl.²
C 08 L 23/02
C 08 K 3/00
C 08 K 5/52

識別記号
CAE
CAE

⑫日本分類
25(1) C 111
25(1) A 262

序内整理番号
7144-4J
7016-4J
7016-4J

⑬公開 昭和54年(1979)2月20日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全4頁)

⑭難燃性ポリオレフィン樹脂組成物

⑮特 願 昭52-87804

⑯出 願 昭52(1977)7月20日

⑰發明者 田華実

吹田市青山台3丁目5番8号
同 関根紀之
豊中市曾根東町2丁目11番8—
309

⑱發明者 三野達行

豊中市曾根東町2丁目11番8—
408

同 同

三井清志

高槻市津之江北町18番22号

⑲出願人 住友化学工業株式会社
大阪市東区北浜5丁目15番地

⑳代理人 弁理士 木村勝哉 外1名

明細書

1. 発明の名称

難燃性ポリオレフィン樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

ポリオレフィン樹脂100重量部に対し、含水無機化合物(A)とポリリン酸アンモニウムおよび/またはポリリン酸アミド(B)を合計して60～200重量部配合し、かつ(A)/(B)の比を $^{60}/_1 \sim ^{20}/_1$ の範囲とする難燃性ポリオレフィン樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリオレフィン樹脂に含水無機化合物とポリリン酸アンモニウムおよび/またはポリリン酸アミドを配合して成る難燃性ポリオレフィン樹脂組成物に関し、ポリオレフィン樹脂の有する優れた機械的特性、加工特性、耐熱性などを保持しつつ且つ難燃性を付与するものである。

従来より家庭用電器製品、建築物、室内装飾品、自動車部品などに多種の熱可塑性樹脂が使用されている。しかしながら熱可塑性樹脂の大

部分は易燃性であり、特にポリオレフィン樹脂においてこの傾向が著るしい。このため成形品の一部に炎を近づけると燃焼を始め、その後炎を遠ざけても自然に燃え続けるという欠点を有し、用途もある程度限定されざるを得ない。

近年火災に対する安全性の要求が強まり、家庭用電器製品などのように火元となる可能性のあるものについては、できうるかぎりその可能性を減ずるため樹脂の難燃化が求められるようになった。この例としては米国UL(アンダーライターズラボラトリ)の合格規準があり、着火後自消するまでの時間および燃焼中の滴下物いわゆる火ダレの有無により種々のフレームクラスに分けられている。さらに電器製品中の部品ごとに使用するフレームクラスが決められており、安全性が著しく高められている。

ポリオレフィン樹脂に難燃性を付与するためには、従来から種々の方法が提案されている。一般的な方法としては有機ハロゲン化合物またはリン化合物を添加する方法、あるいは有機ハ

ゲン化合物と三酸化アンチモン、有機ハロゲン化合物とリン化合物のような併用添加を行う方法が知られている。しかしながらこれら組成物においてすぐれた難燃性を与えるためには前述の難燃剤を多量に混合しなければならず。その結果、ポリオレフィン樹脂の有する機械的特性その他の好ましい諸特性のいずれかあるいはすべてを著るしく低下させてしまう。また、有機ハロゲン化合物の使用は成形時の腐蝕性ガスの発生、燃焼時の有毒ガスの発生あるいは有機ハロゲン化合物の毒性問題などの欠点を有している。さらにはこれら難燃剤は高価なため、これを使用した製品のコストアップという好ましからざる影響を与える。

これらの問題点を解決するため、ポリオレフィン樹脂に含水無機化合物（例えば水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなど）を配合した難燃樹脂組成物の試みが近年なされている。しかしながらこの難燃樹脂組成物は、優れた難燃性を得るためにには添加し

なければならない含水無機化合物の量が多いため、ポリオレフィン樹脂の有する機械的特性、加工特性などの優れた諸特性を著るしく低下させるという欠点を有している。

本発明者らはこの点について鋭意検討を加えた結果、ポリオレフィン樹脂 100 重量部に対し、含水無機化合物(A)とポリリン酸アンモニウムおよび／またはポリリン酸アミド(B)を合計して 60 ~ 200 重量部配合し、かつ(A)/(B)の比を $^{50}/_{1}$ ~ $^{1}/_{2}$ の範囲とすることにより優れた難燃性を有し、かつポリオレフィン樹脂の有する機械的特性、加工物性などの優れた諸特性をほとんど低下させないことを見出し、本発明に至った。

即ち本発明の目的は、従来のハロゲン系難燃剤のように腐蝕性ガスあるいは有毒ガスの発生がなく、また有機ハロゲン化合物の毒性問題もなく、難燃性に優れ、成形用材料としての機械的特性、加工特性などの諸特性が良好で、かつコストの安い難燃性ポリオレフィン樹脂組成物を提供するものである。

以下本発明について詳細に説明する。

本発明でいうポリオレフィン樹脂とは例えばポリエチレン、エチレンと炭素数 3 ~ 8 の α -オレフィンとの共重合体、ポリプロピレン、プロピレンと炭素数 4 ~ 8 の α -オレフィンとの共重合体、ポリブチレン、ポリ-4メチルベンチシ-1 のごとき α -オレフィンの重合体である。

本発明でいう含水無機化合物とは含有する結晶水の放出を 150 °C ~ 600 °C の範囲で行い、かつその量が全重量の 20 重量% 以上に相当するものである。具体的に例を挙げると水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化鉄、ドーソナイト、アンモニウムドーソナイト、ハイドロタルサイトなどである。含水無機化合物の形態は粉末状が望ましく、その粒径は 0.1 ~ 100 μ の範囲に入ることが望ましい。

本発明の難燃性ポリオレフィン樹脂組成物においてはポリオレフィン樹脂 100 重量部に対し、含水無機化合物(A)とポリリン酸アンモニウムお

よび／またはポリリン酸アミド(B)を合計して 60 ~ 200 重量部配合し、かつ(A)/(B)の比を $^{50}/_{1}$ ~ $^{1}/_{2}$ の範囲とする。(A)と(B)の合計量が 60 重量部以下では難燃効果が充分でなく、一方 200 重量部以上では組成物の加工性が著るしく低下し、成形品の外観を阻害するので好ましくない。

また(A)/(B)の比が $^{50}/_{1}$ 以上あるいは $^{1}/_{2}$ 以下ではポリリン酸アンモニウムおよび／またはポリリン酸アミドの添加効果が充分でなく、本組成物の特徴が発揮されない。

含水無機化合物はある温度において結晶水を放出し、その際吸熱作用を示すことは良く知られている。含水無機化合物を含む樹脂組成物が火災等の高温度の環境に曝された場合、樹脂が分解して可燃性ガスを発生する以前に含水無機物が結晶水を放出し、その際の吸熱作用により該樹脂組成物の温度の上昇を防げ、分解ガスの発生に至らないものと思われる。このように含水無機物の吸熱作用により難燃化をはかるため必然的に配合量が多くなり、ポリオレフィン樹

脂の有する機械的特性、加工特性などの優れた特性は著しく低下する。

本発明における含水無機化合物とポリリン酸アンモニウムおよび/またはポリリン酸アミドとの併用効果は顕著である。その理由は明らかでないが、何れかの相乗作用を示すものと思われる。この相乗作用のため所定の難燃効果を得るためにポリオレフィン樹脂に添加する量が減少し、ポリオレフィン樹脂の有する機械的特性、加工特性などの優れた特性をほとんど低下させないのであろう。

ポリオレフィン樹脂と含水無機化合物とポリリン酸アンモニウムおよび/またはポリリン酸アミドとの混合は、合成樹脂工業において一般に使用されている方法によれば良く、例えばロール、パンパリー、ミキサーあるいは溶融押出機が挙げられる。また配合順序についてはポリオレフィン樹脂と含水無機化合物とポリリン酸アンモニウムおよび/またはポリリン酸アミドとをドライブレンドする方法、ポリオレフィン樹

脂と含水無機化合物との混合物にポリリン酸アンモニウムおよび/またはポリリン酸アミドを成形時にドライブレンドする方法などいずれでもよく、特に制限はない。

本発明の難燃性ポリオレフィン樹脂組成物中に、必要に応じて安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤およびその他の添加剤を混合しても差しつかえない。特に滑剤の添加は混合を速かにし組成物の流動性を向上するため、ポリオレフィン樹脂と含水無機化合物とポリリン酸アンモニウムおよび/またはポリリン酸アミドとの混合時にこれを添加することが望ましい。

滑剤としては、例えばステアリン酸、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛のような金属石けん、高級脂肪酸モノグリセライド、高級脂肪酸ジグリセライド、ポリオキシエチレン高級脂肪酸エステルなどが挙げられる。

本発明の難燃性ポリオレフィン樹脂組成物は合成樹脂工業において通常使用されている押出成形法、射出成形法、圧縮成形法、カレンダー

成形法などにより種々の成形品に加工される。

以下実施例および比較例において本発明を具体的に示す。なお、成形試料の物性測定は下記によった。

難燃性(1)

ULサブジェクト94に従う。

難燃性(2)

ASTM D-2863に従う。試料は3mm×
6.5mm×150mm

耐衝撃性(アイソット)

ASTM D-256に従う。ノッチ有り、測定
温度 20°C

引張り強度、伸び

JIS K-6871に従う。1号ダンベル、引
張り速度 2mm/min、測定温度 20°C

加工性

メルトイインデックスにて示す。ASTM D-
1238に従う。測定温度 230°C、荷重 2.16kg
(ただしポリオレフィンと樹脂(3)については
190°C、2.16kg)

使用した試料

ポリオレフィン樹脂(1) 住友ノーブレン
AH-561、MI=3、衝撃強度 13、エチ
レンプロピレンコポリマー(住友化学工
業製)

ポリオレフィン樹脂(2) 住友ノーブレン
H-501、MI=3、衝撃強度 4、ポリブ
ロピレン(住友化学工業製)

ポリオレフィン樹脂(3) スミカセンハー
ド9525、MI=0.9、衝撃強度 50 以上、
高密度ポリエチレン(住友化学工業製)
含水無機化合物(A) 水酸化マグネシウム、
キスマーK-4、平均粒径 3μ(協和化学
製)

含水無機化合物(B) 水酸化アルミニウム、
ハイシリートH-32、平均粒径 5~7μ
(昭和電工製)

カオリンクレー ファモアース+30、
平均粒径 1~5μ(林化成製)

炭酸カルシウム 炭カル⑤、平均粒径 2

特開昭54-22450(4)

作成して前記測定法に従って物性値を得た。

その結果を表1に示す。

比較例1～9

表1に示す配合割合で実施例と同様に行つた。

結果を表1に示す。

～10%（林化成製）

ポリリン酸アンモニウム…………スミセーフP

（住友化学工業製）

ポリリン酸アミド…………スミセーフPM（住友化学工業製）

実施例1～9

ポリオレフィン樹脂と含水無機化合物とポリリン酸アンモニウムおよび／またはポリリン酸アミドとを合計して約50%となるように表1に示す配合割合で計算し、さらに滑剤としてリケマールS-100（理研ビタミン社製）を全体に対して2重量%添加して乳針中で充分混合した。この混合物をラバベンダー・プラスチグラフ（西独ラバベンダー社製、容量70ml）にて、温度180°Cで10分間混練して樹脂組成物を得た。この樹脂組成物が冷却固化する前にロール通しを行い、シート状の成形物を得た。シート状成形物を適当な形状に裁断した後温度190°C、圧力120kg/cm²にて圧縮成形を行い、所定の形状の試験片を

表1

	配合割合						燃焼性		耐衝撃性 kg/cm ² /10min	加工性 メルトインゲックス g/10min
	ポリオレフィン樹脂		含水無機化合物		ポリリン酸アンモニウム 重量部	ポリリン酸アンモニウム 重量部	(1) UL-94	(2) 酸素指数		
	種類	重量部	種類	重量部						
実施例1	(1)	100	(A)	80	2	—	V-1	25.0	8.2	3.8
	2	"	100	"	100	2	—	V-0	27.3	7.3
	3	"	100	"	180	20	—	V-0	28.2	3.6
	4	"	100	"	60	30	—	V-1	26.1	6.9
	5	"	100	"	80	2	—	燃焼	24.2	10.1
	6	[2]	100	"	80	2	—	V-1	25.5	2.8
	7	"	100	"	95	—	5	V-0	26.0	2.0
	8	(3)	100	"	80	2	—	V-1	24.9	5.0以上
	9	"	100	(B)	100	2	—	V-1	26.5	5.0以上
比較例1	(1)	100	—	—	—	—	燃焼	17.8	13.0	3.5
	2	"	100	(A)	80	—	—	燃焼	23.0	8.5
	3	"	100	"	100	—	—	V-1	25.4	7.6
	4	"	100	"	45	45	—	燃焼	22.5	5.9
	5	"	100	"	60	—	—	"	21.7	10.0
	6	"	100	"	250	50	—	V-0	30.8	1.8
	7	(3)	100	(B)	100	—	—	燃焼	23.2	5.0以上
	8	(1)	100	*1	100	5	—	"	21.8	7.6
	9	"	100	*2	150	5	—	"	22.2	4.2

※1 ……カオリンクレー

※2 ……炭酸カルシウム